Ueber einige Methoden, Quecksilber in den Kern der Anthranilsäure und ihrer Derivate einzuführen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LANDWIRTH. BIBL.

Von

Erich Förster

aus Dömitz (Mecklenburg).

Tag der Promotion: 25. Februar 1911.

164

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**

Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0148

Unter den Metallen nimmt das Quecksilber in der Mannigfaltigkeit der Reaktionen mit organischen Verbindungen eine hervorragende Stelle ein. Seine große Verwandtschaft zum Kohlenstoff tritt schon im Quecksilbercyanid hervor, das infolge der fast ganz fehlenden Ionisation die meisten Reaktionen des zweiwertigen Quecksilberions nicht mehr zeigt. Dieses Salz wird z. B. durch Alkalien nicht als Oxyd gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien zerlegt. In dieser Reaktion, die durch die noch vorhandene, wenn auch sehr schwache Ionisation einerseits und durch die hohe Unlöslichkeit des Quecksilbersulfids andererseits bedingt ist, findet man bei einer Quecksilber-Kohlenstoffbindung noch eine Analogie mit den ionisierten Salzen. Bei der Einwirkung unorganischer Quecksilberverbindungen auf organische Körper erhält man jedoch Reaktionsprodukte, in denen das Quecksilber seine Ioneneigenschaften verloren hat. Einen derartigen Verlust findet man auch bei anderen anorganischen Gruppen, die sich an organische Reste binden. Es sei hier nur an das Reaktionsprodukt zwischen Benzol und Salpetersäure erinnert. Wie sich in dieser Reaktion eine einwertige Nitrogruppe bildet, die in keiner Weise befähigt ist, in den ionisierten Zustand überzugehen, hat in den aromatischen Quecksilberverbin-
atom des Benzolkerns ersetzt. Demgemäß wird aus den
dungen ein einwertiger Quecksilbersalzrest ein Wasserstoff-

Lösungen aromatischer Quecksilberverbindungen, in denen eine direkte Bindung zwischen Quecksilber und einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns besteht, das Metall in der Kälte nicht mehr durch Schwefelammon abgetrennt.

Aromatische Quecksilberverbindungen sind zuerst von Otto Dreher[1] im Jahre 1870 hergestellt, der aromatische Bromverbindungen mit Natriumamalgan umsetzte. Diese Methode gestattete nur eine geringe Zahl von Umsetzungen. War ein zweites Wasserstoffatom des Brombenzols durch eine Nitro-, Karboxyl- oder Hydroxylgruppe substituiert, so versagte sie ganz.

Eine Reaktion der eben genannten Körper mit Quecksilberverbindungen wurde möglich durch eine Methode, die von Pesci[2] zuerst angewandt, von Dimroth[3] in ihrem Zusammenhange erkannt und systematisch verwertet wurde.

Man hatte schon früher Quecksilbersalze in Lösung oder geschmolzen auf organische Verbindungen einwirken lassen. Da man durchgängig Sublimat verwandte, erhielt man schlechte Ausbeute oder kein Reaktionsprodukt. Man übersah, daß die entstehende Halogenwasserstoffsäure den Prozeß reversibel machen kann, und daß andererseits die hydrolytisch gespaltenen Quecksilbersalze sich besonders leicht mit organischen Verbindungen umsetzen lassen. Den letzten Gedanken aufnehmend, untersuchte Dimroth[3] eine Anzahl Quecksilbersalze, deren hydrolytische Spaltung in wässriger Lösung verschieden stark ist, und fand, daß Quecksilbercyanid überhaupt nicht, Quecksilberchlorid wenig, Quecksilberacetat, -sulfat und -nitrat sehr stark mit organischen Verbindungen reagieren. Er stellte fest, daß die Reaktionsfähigkeit um so größer ist, je geringer im ange-

wandten Quecksilbersalz die Affinität des Metalles zu dem ihm anhaftenden Säurerest ist, je leichter somit das Salz der hydrolytischen Spaltung unterliegt.

Nach dieser allgemeinen Uebersicht über die Methoden, aromatische Quecksilberverbindungen zu erhalten, erübrigt es sich, die Art der Reaktion und den Aufbau der Verbindungen zu besprechen.

Eingehend untersucht sind die Bedingungen, unter denen ein einwertiger Quecksilbersalzrest (in Formel dargestellt durch — Hg — Ac) in das Benzol oder dessen einfach substituierte Derivate eintritt[4]. Es bilden sich in beiden Fällen Mono- und Diquecksilbersubstitutionsprodukte. Ist schon ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch eine chemische Gruppe ersetzt, so bilden sich Ortho- und Paraverbindungen. Je nach der Beschaffenheit des bereits vorhandenen Substituenten entsteht die eine oder andere Verbindung in bedeutend überwiegender Menge.

Eine Ausnahme hiervon macht das Benzol oder seine Derivate, wenn ein Wasserstoffatom des Kerns durch die Karboxylgruppe ersetzt ist. Es ist leicht erklärlich, daß diese organischen Säuren mit Quecksilbersalzen in Lösung keine Kernkohlenstoffsubstitutionsprodukte, sondern einfache Quecksilbersalze geben. Aus diesen erhält man jedoch bei genügend hoher Temperatur Körper, die eine direkte Bindung zwischen Quecksilber und Kohlenstoff aufweisen. Unter Austritt eines Moleküls Säure entsteht ein inneres Salz der Oxyquecksilbersäure[5]. Für Benzoesäure ergibt sich folgende Gleichung:

$$Hg\begin{matrix}OOC.C_6H_5\\OOC.C_6H_5\end{matrix} = \underline{Hg.C_6H_4.COO} + C_6H_5.COOH$$

Dieselben Verbindungen entstehen, in Analogie mit dieser Reaktion, durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf die betreffenden Säuren bei Gegenwart heißen Wassers[5].

Bei diesen Reaktionen wird immer nur ein Substitutionsprodukt gebildet. Die Stellung des Quecksilbers im Kern dieser Verbindung ist jedes Mal durch die Art und Stellung der vorhandenen Komponenten festgelegt[5].

Interessante Unterschiede in der Einwirkung der Quecksilberverbindungen auf die substituierten Benzoesäuren werden durch die saure oder basische Natur des Substituenten hervorgerufen. Sie treten deutlich bei der Salicylsäure und Anthranilsäure hervor. Sollte man annehmen, daß die Reaaktion durch die Anwesenheit der schwach sauren Hydroxylgruppe im Kern erleichtert und durch die der basischen Amidogruppe erschwert wird, da es sich um Eintritt eines schwach basischen Quecksilbersalzrestes in den Benzolkern handelt, so täuscht diese Voraussetzung, da die Umsetzung durch die angeführten Gruppen im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wird.

Es war nun interessant zu sehen, ob sich der Einfluß verschiedener Substituenten in der Amidogruppe der Anthranilsäure in analoger Weise bemerkbar machen würde. In der Tat fand ich, daß ihre Reaktion mit Quecksilberverbindungen verstärkt und beschleunigt wird, wenn ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Alkyl oder Arylreste ersetzt ist, und abgeschwächt, verhindert und verändert wird, wenn die Amidogruppe sauer substituiert ist.

Im folgenden ist das Verhältnis der Anthranilsäure und einzelner ihrer Derivate gegen verschiedene Quecksilber-

verbindungen, das unter veränderten Bedingungen und in verschiedenen Lösungen untersucht wurde, näher beschrieben.

Da beim Zusammenbringen von Anilin und Quecksilberacetat in wässriger Lösung sehr leicht Reaktionsprodukte entstehen[4], war es von Interesse zu erfahren, ob die Anwesenheit der Amidogruppe das Verhalten der Benzoesäure gegen Quecksilbersalze modifizieren würde. Diese Annahme wurde gestützt durch das eigentümliche Verhalten der Amidogruppe, die, wie schon P e s c i[2] berichtet hat, eine leichtere Bindung des Quecksilbersalzrestes mit dem Kernkohlenstoffatom bewirkt, indem dieser zunächst eine Bindung mit der Amidogruppe eingeht. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Quecksilberacetat auf 1 Molekül Anthranilsäure — es wurde sowohl in methylalkoholischer als in essigsaurer Lösung gearbeitet — wurde ein weißer kristallinischer Körper erhalten. Die Analysen stimmten ungefähr für einen Körper, in dem ein Wasserstoffatom der Anthranilsäure durch den einwertigen Quecksilberacetatrest ersetzt war. Sie zeigten weiter, daß die Reaktion nicht eindeutig verlaufen war und daß sich noch geringe Mengen eines anderen Niederschlags, des Quecksilbersalzes der Anthranilsäure, gebildet hatten. In Wasser suspendiert, gab der Körper mit Schwefelammon in der Kälte sofort schwarzen Niederschlag. Es hatte sich also ein Stickstoffsubstitutionsprodukt gebildet.

Da es nicht gelang, auf diesem Wege zu einheitlichen, wohldefinierten Verbindungen zu kommen, wurde in den folgenden Versuchen statt der einfachen Anthranilsäure der Methylanthranilsäuremethylester mit Quecksilberacetat zusammengebracht. In diesem Körper sind die beiden Sub-

stituenten, die den eindeutigen Verlauf der Einwirkung stören können, durch Methylreste vor Salzbildung mit dem Quecksilber geschützt. Der Weg führte sofort zum Ziel. Wenn man warme, 50prozentige Essigsäure als Lösungsmittel für die Komponenten anwendet, entsteht in einigen Minuten ein weißer Kristallbrei, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Der entstandene Körper gibt, in Ammoniak gelöst, mit Schwefelammon in der Kälte keine Schwärzung. Da auch in der ammoniakalisch gemachten Mutterlauge diese Reaktion ausbleibt — dieser Befund zeigt, daß sich die Umsetzung quantitativ vollzogen hat —, hat sich eine Verbindung gebildet, in der Quecksilber in direkte Bindung mit Kohlenstoff getreten ist. Die Analyse präzisiert diese Annahme dahin, daß ein einwertiger Quecksilberacetatrest ein Wasserstoffatom des Kerns ersetzt hat. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:

$$C_6H_4.NHCH_3.COOCH_3 + Hg(C_2H_3O_2) =$$
$$= C_2H_3O_2.Hg.C_6H_3.NHCH_3.COOCH_3 + C_2H_4O_2.$$

Die Einwirkung der beiden Komponenten findet mit gleichem Resultat in methylalkoholischer Lösung statt. Da bei der Herstellung von Amido-Phenylquecksilberacetat in wässriger Lösung gearbeitet wird, wurde auch für diese Reaktion Wasser als Lösungsmittel angewandt. Es zeigte sich, daß der Ester, der — analog dem Anilin — in Wasser sehr wenig löslich ist, sich in wässrigem Quecksilberacetat leicht löst. Dieses Verhalten erklärt sich aus der sofortigen Reaktion des gelösten Teils des Esters, worauf wieder neue Anteile in Lösung gehen. Der Reaktionsprozeß bewirkt bei Anwendung überschüssigen Quecksilberacetats in 6 Stunden quantitative Ausbeute.

Da mit dem eben erwähnten Ester leicht eine einheitliche Verbindung erhalten war, wurde der einfache Anthranilsäuremethylester, dessen Amidogruppe frei liegt, auf sein Verhalten gegen Quecksilberacetat untersucht. Infolge der ausgedehnten hydrolytischen Spaltung des Acetats in wässriger Lösung wird das dem vorher beschriebenen Körper analoge Reaktionsprodukt, der Quecksilberacetatanthranilsäuremethylester, erhalten nach folgender Reaktion:

I. $Hg(C_2H_3O_2)_2 + H_2O \rightleftarrows HO.HgC_2H_3O_2 + H.C_2H_3O_2.$

II. $C_6H_4.NH_2.COOCH_3 + OH.HgC_2H_3O_2 =$
$= C_2H_3O_2Hg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3 + H.OH.$

Die Reaktion in methylalkoholischer Lösung, die schließlich zum selben Produkt führt, verläuft, wahrscheinlich infolge der sehr geringen hydrolytischen Spaltung des Quecksilbersalzes, in mehreren Phasen und bedingt dadurch eine bedeutende Verlangsamung des Prozesses. Es gelingt, Zwischenprodukte zu isolieren und an Hand dieser den verwickelten Vorgang zu erklären. Sofort beim Zusammengeben verschwindet die Fluoreszenz der Methylalkohollösung des Esters. Gleich darauf nimmt die Gesamtlösung eine trübe gelbgrüne Farbe an. Die Möglichkeit der Fällung des Quecksilbers durch Schwefelammon in der Kälte bleibt jedoch noch eine halbe Stunde bestehen, woraus hervorgeht, daß der Quecksilbersalzrest nur mit der Amidogruppe eine Bindung eingegangen sein kann.

2 Minuten nach dem Zusammengeben entsteht ein geringfügiger, weißer Niederschlag, der sich nach 15 Minuten bedeutend vermehrt. Er erscheint zunächst amorph.

Nach 24 Stunden hat sich ein körniger, weißer Nieder-

schlag gebildet, der in kugelförmig angeordneten Kristallen die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach weiteren 24 Stunden haben sich in dem weißen Niederschlag, der sich zu Boden gesetzt hat, gelbe Kristalle eingelagert, die etwa den achten Teil der Gesamtmenge ausmachen. Nach 3 Tagen ist der Niederschlag fast ganz gelb geworden. An den noch vorhandenen weißen Teilchen sieht man, daß sich die Umsetzung noch nicht quantitativ vollzogen hat. Der gelbe Niederschlag hat die Farbe des aus Alkohol umkristallisierten Quecksilberacetatanthranilsäuremethylesters.

Es laufen also drei Reaktionen nebeneinander her: die Bildung eines löslichen Körpers mit Stickstoff-Quecksilberbindung, eines schwerlöslichen weißen Körpers mit Quecksilber-Kohlenstoffbindung und eines schwerlöslichen gelben Körpers mit derselben Eigenschaft.

Für das Entstehen des zweiten Körpers wurde die Neigung des Quecksilbers zur Anhydrobildung im aromatischen Molekül zur Erklärung herangezogen und das Quecksilber als an Kohlenstoff und Stickstoff gebunden angesehen. Die Analysen der verschieden alten Niederschläge gaben einen Anhalt für diese Annahme. Der Prozentgehalt der Niederschläge an Quecksilber bewegt sich zwischen dem Oxyquecksilberanthranilsäuremethylesteranhydrid und dem Quecksilberacetatanthranilsäuremethylester, in Formeln:

$$\underline{\mathrm{Hg.NH.C_6H_3.COOCH_3}} \longrightarrow \mathrm{C_2H_3O_2.Hg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3},$$

indem er mit der Bildungsdauer der Körper abnimmt. Der Analysenbefund ergibt eine regelmäßige Verwandlung eines weiteren Teils des ersten Körpers in den zweiten, der aus dem 3 Tage alten Niederschlag durch Umkristallisieren aus

Alkohol analysenrein erhalten wird. (Die Analysen sind ausführlich im experimentellen Teil angegeben.)

Nach den vorstehenden Ausführungen verläuft die Reaktion zwischen Anthranilsäuremethylester und Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung in folgender Weise:

I. $C_6H_4.NH_2.COOCH_3 + Hg(C_2H_3O_2)_2 =$
$= C_6H_4.NH.HgC_2H_3O_2.COOCH_3 + C_2H_4O_2.$

II. $C_6H_4.NH.HgC_2H_3O_2.COOCH_3 =$
$= \underset{|_____|}{Hg.NH.C_6H_3}.COOCH_3 + C_2H_4O_2$

III. $\underset{|_____|}{Hg.NH.C_6H_3}.COOCH_3 + H.C_2H_3O_2 =$
$= C_2H_3O_2Hg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3.$

Durch Kochen der Quecksilberacetatverbindungen der Ester mit $2^1/_4$ Mol. normaler Natronlauge, die zweckmäßig stark mit Wasser verdünnt wird, werden die Natriumsalze der zugehörigen Quecksilberanthranilsäuren erhalten. Ein doppeltes Molekül Natronlauge wird angewandt, um erstens die Essigsäure abzuspalten und zweitens die entstehende Säure als Natriumsalz in Lösung zu bringen. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung erklärt:

$C_2H_3O_2Hg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3 + 2NaOH =$
$= HOHg.C_6H_3.NH_2.COONa + NaC_2H_3O_2 + CH_3OH.$

Durch Hinzugabe von sehr verdünnter Schwefelsäure zur heißen Lösung der Natriumsalze bis zur schwach sauren Reaktion werden die freien Säuren als fast rein weiße, flockige, amorphe Niederschläge erhalten, die sich bald zu Boden setzen. Sie fallen sofort analysenrein aus, so daß sich eine weitere Behandlung erübrigt. Mit wenig Wasser längere

Zeit auf 80° erwärmt, zersetzen sie sich langsam, während sie trocken beliebig lange bei dieser Temperatur ohne Veränderung gehalten werden können. Ohne zu schmelzen, zersetzen sie sich gegen 200°.

Analog der Bildung des Oxyquecksilberbenzoesäureanhydrids und des Oxyquecksilbersalicylsäureanhydrids[5] aus Quecksilberoxyd und Säure, wurde die Herstellung des Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrids aus reiner Anthranilsäure und frisch gefälltem Quecksilberoxyd versucht. Da beim Erwärmen der beiden Komponenten in wässriger Suspension auf dem Wasserbade nur langsam Umsetzung erzielt wurde, wurde in der Folge statt dessen in eine wässrige Suspension der beiden Komponenten ein kräftiger Wasserdampfstrahl eingeleitet. Diese Methode, die den doppelten Vorzug einer konstanten Temperatur von 100° und der intensiven Durchmischung der an der Reaktion beteiligten Verbindungen hat, gab bei Anwendung der Anthranilsäure in 2 bis 3 Stunden quantitative Reaktion. Die Analyse ergibt, daß auf diese Weise derselbe Körper wie bei der Verseifung des Esters entstanden ist.

Bei dieser Methode zeigt sich deutlich der Unterschied, den die chemische Natur der Substituenten der Amidogruppe im Verlauf der Reaktion bewirkt. Die Vermehrung der Basizität der Amidogruppe veranlaßt bei sonst gleichen Bedingungen eine derartige Beschleunigung, daß zwischen Methylanthranilsäure und Quecksilberoxyd in einer Viertelstunde völlige Umsetzung eingetreten ist. Die saure Substitution verlangsamt durch die Bildung eines Zwischenprodukts die Reaktion und vermindert die Ausbeute um die Hälfte. Das Zwischenprodukt bei der Herstellung des Oxy-

quecksilberbenzoylanthranilsäureanhydrids ist bezeichnender Weise auch hier ein Körper mit direkter Quecksilberstickstoffbindung, nämlich Quecksilberdibenzoylanthranilsäure. Sie konnte nicht ganz rein erhalten werden, da Umkristallisieren nicht möglich war und Umlösen aus Sodalösung wegen der Löslichkeit des zum kleinen Teil schon gebildeten Oxyquecksilberbenzoylanthranilsäureanhydrids in diesem Reagens nicht zum Ziel führte. Durch lange fortgesetztes Erhitzen verwandelt es sich in das Anhydrid. Folgende Gleichungen erklären die Umsetzungen:

I. $2C_6H_4.NH.COC_6H_5.COOH + HgO =$
$= Hg(N.COC_6H_5.C_6H_4.COOH)_2 + H_2O.$

II. $Hg(N.COC_6H_5.C_6H_4.COOH)_2 =$
$= Hg.N.COC_6H_5.C_6H_3.COOH \quad (Hg.C_6H_3.NHCOC_6H_5.COO)$
$+ C_6H_4.NHCOC_6H_5.COOH$

Das Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid wurde noch auf zwei andere Weisen erhalten. Die eine gibt die schon von Dimroth[5] angewandte Methode, der die Anhydride der Oxyquecksilbersäuren durch Erhitzen der Quecksilbersalze der betreffenden Säuren darstellte. Zu diesem Zweck wurde das Quecksilbersalz der Anthranilsäure dargestellt und mehrere Stunden auf 130° erhitzt.

Im anderen Fall wurde ein Mol. Anthranilsäure in bedeutendem Ueberschuß von Soda gelöst, und ein Molekül Quecksilberchlorid in wässriger Lösung hinzugefügt. Der hierbei manchmal entstehende Niederschlag von weißer Farbe, der nur bei unzulänglicher Menge Soda sich bildet,

wird durch weiteren Zusatz dieses Salzes in der Hitze wieder in Lösung gebracht. Man muß hier Rücksicht auf die Tatsache nehmen, die besonders deutlich beim Mißlingen des Versuches, das Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid in einem Mol. normaler Natronlauge zu lösen, hervortritt.

Experimenteller Teil.

A. Herstellung von Anhydriden der Oxyquecksilberanthranilsäuren aus Säure und Quecksilberoxyd.

1. Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid.

$$Hg.C_6H_3.NH_2.COO.$$

10 g reine Anthranilsäure und 15,8 g frischgefälltes, hellgelbes Quecksilberoxyd (gleiche Moleküle) werden in einem 1 l-Rundkolben in wenig Wasser suspendiert. Durch die Suspension wird ein kräftiger Wasserdampfstrahl getrieben. Nach einer halben Stunde erkennt man den Beginn der Reaktion an der schwachen Farbenveränderung des Niederschlags. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Farbe des Niederschlags, der sich schon unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes in starker Natronlauge auflöst, fast weiß geworden. Er besteht aus Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid, das sich nach untenstehender Gleichung gebildet hat:

$$HgO + C_6H_4.NH_2.COOH = Hg.C_6H_3.NH_2.COO + H_2O.$$

Zur Reinigung wird er in etwa $1^1/_2$ Molekülen sehr verdünnter Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure das Anhydrid in fast reinweißen Flocken aus. Zweckmäßig wendet man einen sehr geringen Ueberschuß von Säure an, wodurch man erreicht,

daß der Niederschlag sich rasch in kleinen Flocken zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird.

Durch viermaliges Auswaschen mit schwach angewärmtem Wasser wird das Anhydrid, das durch Umlösen gereinigt ist, vom Natriumsulfat befreit. Beim Absaugen der Flüssigkeit auf der Nutsche erhält man eine teigartige Masse, der man das Wasser durch dreimaliges Aufgießen mit Alkohol und diesen durch Aether entzieht. Der Niederschlag wiegt getrocknet 23,5 g (= 96,1 % der Theorie).

Die Farbe des Anhydrids wird durch das Ausgangsprodukt bestimmt. Aus technischer Anthranilsäure erhält man ein ebenfalls analysenreines, aber graugefärbtes Anhydrid, die weiße Farbe des aus gereinigter Säure hergestellten Körpers spielt schwach ins gelbliche.

Das Anhydrid löst sich leicht in Cyankalium-, Natriumthiosulfat- und Jodkaliumlösung. Weniger leicht wird es durch Bromkalium-, schwer durch Chlorkaliumlösung aufgenommen. Es ist unlöslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln.

Durch Ammoniak, Ammoniumkarbonat, verdünnte kaustische und kohlensaure Alkalien wird es leicht gelöst. Doch gelingt es nicht, das Anhydrid in einem Aequivalent normaler Natronlauge zur Lösung zu bringen.

Die ammoniakalische Lösung des Anhydrids gibt mit Schwefelammon nach einem Erhitzen von 45 Sekunden starke schwarze Fällung. Ebenso wird durch Stehenlassen der kalten Lösung mit Schwefelammon nach einem Tage ein schwarzer Niederschlag erhalten. Durch verdünnte Säuren wird das Anhydrid unter Abspaltung der Quecksilberhydroxydgruppe in der Hitze gelöst.

Das Anhydrid zersetzt sich unter Braunfärbung bei 212—214°, ohne zu schmelzen.

Zur Analyse wurde das sehr schwach hygroskopische Anhydrid im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2304 g Subst.: 0,1594 g HgS.

0,2671 g Subst.: 0,2463 g CO_2; 0,0396 g H_2O.

0,3565 g Subst.: 12,8 ccm N (15°, 767 mm) über 33% Kalilauge.

Für $C_7H_5NO_2Hg$:

Ber.: Hg 59,50; C 25,08; H 1,49; N 4,18.

Gef.: Hg 59,43; C 24,54; H 1,66; N 4,25.

2. Jodquecksilberanthranilsäure.

$JHg.C_6H_3.NH_2.COOH$.

2 g Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid (1 Mol.) werden portionsweise in eine konzentrierte Lösung von 2 g Jodkalium (2 Mol.) in wenig kaltem Wasser eingetragen. Unter Abgabe von Wärme löst sich das Anhydrid fast ganz mit dunkelbrauner Farbe in dieser auf. Von einem geringen, gelbgrünen Rückstand, der sich durch Erhitzen der konzentrierten Lösung bedeutend vermehrt — er läßt sich übrigens durch erneuten Zusatz von Jodkalium in Lösung bringen —, wird abfiltriert. Das auf 100 ccm aufgefüllte Filtrat wird durch sehr verdünnte Schwefelsäure genau neutralisiert, wodurch ein rein weißer Niederschlag entsteht nach der Gleichung:

$$2JHg.C_6H_3.NH_2.COOK.KJ + H_2SO_4 = 2JHg.C_6H_3.NH_2.COOH + K_2SO_4 + 2KJ.$$

Ein Ueberschuß von Schwefelsäure muß sorgfältig vermieden werden. Durch den entstehenden Jodwasserstoff

wird die Jodquecksilberanthranilsäure in Anthranilsäure und Quecksilberjodid, das sich in sehr kurzer Zeit in Form roter Flocken im weißen Niederschlag verteilt, gespalten.

Die Jodquecksilberanthranilsäure wird zur Reinigung zweimal mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Sie ist ebenso wie das Anhydrid in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch verdünnte Alkalien wird sie leicht gelöst, durch verdünnte Säuren jedoch zersetzt.

0,2139 g Subst.: 0,1084 g HgS.

0,2024 g Subst.: 0,1352 g CO_2; 0,0266 g H_2O.

0,2823 g Subst.: 7,25 ccm N (16,5°, 748,8 mm) über 33 proz. KOH.

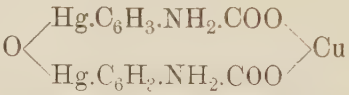
0,2139 g Subst.: 0,1092 g AgJ.

Für $C_7H_6NO_2HgJ$:

Ber.: Hg 43,20; C 18,14; H 1,30; N 3,02; J 27,43.

Gef.: Hg 43,67; C 18,22; H 1,47; N 2,96; J 27,60.

3. Kupfersalz der Oxyquecksilberanthranilsäure.



1,5 g Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid werden in ungefähr fünf Viertel Mol. Natronlauge gelöst. Die Lösung wird bis zum Eintritt einer geringen Fällung, von der nachher abfiltriert wird, mit Schwefelsäure versetzt. Alsdann werden 0,6 g $CuSO_4.5H_2O$, etwas mehr als 1 Molekül, in Wasser gelöst, hinzugefügt. Es entsteht sofort ein hellgrüner Niederschlag. Er wird viermal durch Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet.

0,3029 g Subst.: 0,0334 g CuO.

Für $C_{14}H_{10}N_2O_5Hg_2Cu$:
Ber.: Cu 8,37.
Gef.: Cu 8,82.

4. Oxyquecksilbermethylanthranilsäure-anhydrid.

$$Hg.C_6H_3.NHCH_3.COO.$$
$$|_____|$$

Durch eine Suspension von 10 g Methylanthranilsäure (1 Mol.) und 14,3 g frischgefälltem Quecksilberoxyd (1 Mol.) in Wasser wird ein kräftiger Wasserdampfstrahl geschickt. Schon nach einer Viertelstunde ist die gelbe Farbe des Oxyds ganz verschwunden, und es hat sich ein schwach grünlich-weißer Niederschlag, bestehend aus Oxyquecksilbermethyl-anthranilsäureanhydrid, gebildet. Er wiegt nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit Alkohol und Aether 22,4 g (= 99,2 % der Theorie). Er ist unlöslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln. Er löst sich leicht in Alkalien und infolge der stark basischen Methylamidogruppe auch in Säuren in der Kälte.

Er wird durch Lösen in überschüssiger Normalnatronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt.

Die ammoniakalische Lösung des Anhydrids gibt nach 2 Minuten langem Erhitzen mit Schwefelammon geringe Schwärzung. Die kalte Lösung gibt mit diesem Reagens erst nach zweitägigem Stehen einen geringen schwarzen Niederschlag. Das Anhydrid zersetzt sich ohne zu schmelzen gegen 203°.

Zur Analyse wird das Anhydrid im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2347 g Subst.: 0,1569 g HgS.
0,2600 g Subst.: 0,2603 g CO_2; 0,0489 g H_2O.

0,3173 g Subst.: 11,55 ccm N (22°, 757 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_8H_7NO_2Hg$:

Ber.: Hg 57,31; C 27,51; H 2,01; N 4,01.

Gef.: Hg 57,60; C 27,30; H 2,11; N 4,13.

5. Jodquecksilbermethylanthranilsäure.

$JHg.C_6H_3.NHCH_3.COOH$.

2 g Oxyquecksilbermethylanthranilsäureanhydrid (1 Mol.) werden portionsweise in eine konzentrierte Lösung von 2 g Jodkalium (ungefähr 2 Mol.) in Wasser eingetragen. Unter Hinterlassung eines graugrünen Rückstandes, von dem abfiltriert wird, löst sich das Anhydrid unter Wärmeabgabe mit intensiv dunkelgrüner Farbe auf. Die auf 100 ccm aufgefüllte Lösung gibt bei genauer Neutralisation mit Schwefelsäure einen rein weißen Niederschlag von Jodquecksilbermethylanthranilsäure, der viermal mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet wird.

Von Alkalien wird die Säure ohne Zersetzung gelöst; gegen Säuren, auch gegen Jodwasserstoff, ist sie weit beständiger als Jodquecksilberanthranilsäure.

0,2614 g Subst.: 0,1270 g HgS.

0,2130 g Subst.: 0,1567 g CO_2; 0,0337 g H_2O.

0,2766 g Subst.: 6,95 ccm N (14,4°, 761,9 mm) über 33 proz. KOH.

0,2701 g Subst.: 0,1336 g AgJ.

Für $C_8H_8NO_2HgJ$:

Ber.: Hg 41,92; C 20,13; H 1,68; N 2,94; J 26,62.

Gef.: Hg 41,86; C 20,06; H 1,77; N 2,96; J 26,74.

6. Oxyquecksilberäthylanthranilsäure-anhydrid.

$Hg.C_6H_3.NH.C_2H_5.COO.$

Entsprechend der schwächeren Basizität der Aethylgruppe dem Methylrest gegenüber wirkt Quecksilberoxyd auf Aethylanthranilsäure langsamer und gibt keine quantitative Reaktion mit ihr. Durch dreistündige Dampfführung werden aus 4,5 g Aethylanthranilsäure und 6 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd 10 g gelbbrauner und grauer Substanz als Rohprodukt erhalten.

Dieses wird zunächst mit 25 ccm, darauf nochmals mit 10 ccm Normalnatronlauge, die stark mit Wasser verdünnt sind, heiß ausgezogen. Die vereinigten Filtrate liefern nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen 9 g (= 89,25 %) rein weißes Oxyquecksilberäthylanthranilsäureanhydrid.

Die ammoniakalische Lösung des Anhydrids gibt nach einem Erhitzen von 75 Sekunden mit Schwefelammon starke schwarze Fällung. Ebenso hat diese Lösung nach eintägigem Stehen in der Kälte einen schwarzen Niederschlag abgesetzt.

Das Anhydrid zeigt in abgeschwächter Form die Eigenschaften des Oxyquecksilbermethylanthranilsäureanhydrids. Zur Analyse wird es im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2140 g Subst.: 0,1376 g HgS.

0,2461 g Subst.: 0,1580 g HgS.

0,2236 g Subst.: 0,2414 g CO_2; 0,0514 g H_2O.

0,2493 g Subst.: 8,2 ccm N (17°, 746 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_9H_9NO_2Hg$:

Ber.: Hg 55,10; Hg 55,10; C 29,75; H 2,48; N 3,86.

Gef.: Hg 55,41; Hg 55,32; C 29,44; H 2,57; N 3,76.

7. Oxyquecksilberbenzylanthranilsäure-anhydrid.

$$Hg.C_6H_5NHCH_2.C_6H_5.COO.$$

Die Anlagerung des Benzylrestes an die Anthranilsäure bewirkt eine leichte und vollständige Reaktion derselben mit Quecksilberoxyd. Aus 5 g Benzylanthranilsäure und 5 g frischgefälltem Quecksilberoxyd werden in $1^1/_2$ Stunden 9,3 g (= 98,5 %) ziemlich weißes Oxyquecksilberbenzylanthranilsäureanhydrid erhalten.

Das Anhydrid färbt sich bei 174° gelb und schmilzt bei 177° zu einer braunen Flüssigkeit. Zur Analyse wird es im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2703 g Subst.: 0,1466 g HgS.

0,3194 g Subst.: 0,1732 g HgS.

0,2884 g Subst.: 0,4157 g CO_2; 0,0701 g H_2O.

0,2915 g Subst.: 8,05 ccm N (19°, 757 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_{14}H_{11}NO_2Hg$:

Ber.: Hg 47,06; — C 39,53; H 2,59; N 3,29.

Gef.: Hg 46,73, 46,73; C 39,31; H 2,71; N 3,17.

8. Quecksilberdibenzoylanthranilsäure.

$$Hg(N.CO.C_6H_5.C_6H_4.COOH)_2.$$

Durch eine Suspension von 10 g frischgefälltem Quecksilberoxyd und 11 g Benzoylanthranilsäure in Wasser wird ein kräftiger Wasserdampfstrahl geschickt. Nach $2^1/_2$ Stunden wird unterbrochen, der gelbgefärbte Niederschlag mit Sodalösung ausgezogen und abfiltriert. Die Lösung läßt

auf Zusatz von Schwefelsäure einen rein weißen Niederschlag fallen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wiegt der Niederschlag 5 g (= 37,1 % der Theorie).

Dieser gibt, in Ammoniak gelöst, mit Schwefelammon in der Kälte sofort starke Fällung von Quecksilbersulfid. Beim Versuch, ihn in Normalnatronlauge zu lösen, zersetzt er sich unter Abscheidung von Quecksilberoxyd. Da er jedoch durch Soda aus dem Rohprodukt herausgelöst wurde, muß er freie Karboxylgruppen besitzen, so daß die leichte Abspaltung des Quecksilbers von einer direkten Quecksilber-Stickstoffbindung herrührt.

Die Analyse ergibt, daß ein Atom Quecksilber durch die Amidogruppen 2 Moleküle Benzoylanthranilsäure gebunden hat.

Wie in der Einleitung erklärt, gelang die Trennung von geringen Mengen beigemischten Oxyquecksilberbenzoylanthranilsäureanhydrids nicht, so daß die Analyse keine scharf stimmenden Werte geben konnte.

Die Quecksilberbenzoyldianthranilsäure zersetzt sich gegen 170°.

0,2305 g Subst.: 0,0975 g HgS.

0,2302 g Subst.: 0,4012 g CO_2; 0,0631 g H_2O.

0,2853 g Subst.: 9,6 ccm N (19,5°, 768,7 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_{28}H_{20}N_2O_6Hg$:

Ber.: Hg 29,41; C 49,41; H 2,94; N 4,12.

Gef.: Hg 29,72; C 47,53; H 3,07; N 3,94.

9. Oxyquecksilberbenzoylanthranilsäureanhydrid.

$(HgC_6H_3.NHCOC_6H_5.COO)_2Hg.N.C_6H_5.C_6H_5.COOH$.

5 g frischgefälltes Quecksilberoxyd werden mit 5 g Benzoylanthranilsäure in einem Literrundkolben durch einen

Wasserdampfstrahl 5 Stunden kräftig gerührt. Der Niederschlag wird heiß durch eine vorgewärmte Nutsche abgesaugt und zur Entfernung der unangegriffenen Säure mit kochendem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise werden 5 g Rohprodukt erhalten.

Zur Reinigung wird es in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Schwefelsäure ausgefällt. Es werden 4,6 g (= 50,5 %) rein weißes Produkt erhalten.

In Ammoniak gelöst, gibt es allmählich Abscheidung eines gelblich-weißen Schwefelquecksilberkörpers mit Schwefelammon. Es ist mit diesem Reagens also bedeutend leichter zu spalten, als die bisher erwähnten Anhydride. Da die Analyse erweist, daß der vorliegende Körper auf ein Atom Quecksilber ein Molekül Benzoylanthranilsäure enthält, so ist aus der zuerst entstandenen Quecksilberdibenzoylanthranilsäure das Oxyquecksilberbenzoylanthranilsäureanhydrid gebildet. In ihm ist das Quecksilber einmal an ein Kernkohlenstoffatom, mit der zweiten Wertigkeit wahrscheinlich an Stickstoff gebunden.

Das Anhydrid zersetzt sich:

0,2358 g Subst.: 0,1235 g HgS.

0,3649 g Subst. 10,6 ccm N (21°, 759,3 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_{14}H_9NO_3Hg$:

Ber.: Hg 45,56; N 3,19.

Gef.: Hg 45,79; N 3,32.

B. Herstellung des Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrids aus Quecksilberanthranilat.

Das Hydrargyrum salicylicum der Pharmakopöe wird

durch Erhitzen des Quecksilbersalzes der Salicylsäure dargestellt. Dimroth zeigte durch Analyse und Reaktionen, daß der entstandene Körper nicht, wie bis dahin angenommen, ein basisches Quecksilbersalz der Salicylsäure, sondern das Anhydrid der Oxyquecksilbersalicylsäure war[5].

Um das Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid auf entsprechende Weise zu bekommen, mußte zunächst das Quecksilbersalz der Anthranilsäure, das nicht bekannt war, gemacht werden.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 3,4 g Anthranilsäure (2 Mol.) in 30 ccm Methylalkohol zu einer Lösung von 4,5 g feuchtem Quecksilberacetat (ung. 1 Mol.) in 70 ccm Methylalkohol gegeben. Sofort beim Zusammenbringen der Lösungen fällt ein feinpulvriger, hellgrauer, amorpher Niederschlag aus, der sich klar zu Boden setzt. Nach dem dreimaligen Auswaschen mit Methylalkohol und Trocknen mit Aether zeigt er nach dem Trocknen ein Gewicht von 5,8 g (= 99 % der Theorie).

Er ist in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Er zersetzt sich gegen 190°, indem er sich zuerst grau, dann unter intensiver Gasentwicklung braun färbt.

0,2618 g Subst.: 0,1286 g HgS.

0,3111 g Subst.: 16 ccm N (19°, 761 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_{14}H_{12}N_2O_4Hg$:

Ber.: Hg 42,37; N 5,93.

Gef.: Hg 42,33; N 5,94.

Um zum Anhydrid der Oxyquecksilberanthranilsäure zu gelangen, wurden 3 g des Salzes 3 Stunden im Trockenschrank auf 130° erhitzt. Infolge der Zersetzung eines Teils

der abgespaltenen Anthranilsäure ist das Rohprodukt dunkel gefärbt. Es wird zur Befreiung von den zersetzten Teilen mit sehr verdünnter, kochender Natronlauge ausgezogen und aus dieser Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Nach viermaligem Auswaschen des fast rein weißen Niederschlags mit Wasser wird besondere Sorgfalt auf das Ausziehen mit Alkohol und Aether gelegt, um hierdurch die unzersetzte, nicht merkurierte Anthranilsäure zu entfernen. Nach dem Trocknen wiegt das reine Produkt 1,6 g (= 75,1 % der Theorie).

Der Körper zeigt alle Eigenschaften des Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrids; er gibt, in Ammoniak gelöst, eine Fällung mit Ammonsulfid erst nach 45 Sekunden langem Erhitzen. Er zersetzt sich zwischen 212—214°, ohne zu schmelzen.

Zur Analyse wird er im Dampfschrank konstant gemacht.

0,3794 g Subst.: 0,2614 g HgS.

0,3281 g Subst.: 12,1 ccm N (16,5°, 735 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_7H_5NO_2Hg$:

Ber.: Hg 59,50; N 4,18.

Gef.: Hg 59,37; N 4,27.

C. Reaktionsprodukte von Estern der Anthranilsäure und ihrer Derivate mit Quecksilberacetat in wässriger, methylalkoholischer und essigsaurer Lösung.

1. Quecksilberacetatanthranilsäuremethylester.

$C_2H_3O_2Hg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3$.

a) In methylalkoholischer Lösung.

Eine Lösung von 1 g anthranilsaurem Methyl (1 Mol.)

in 15 ccm Methylalkohol wird kalt zu einer solchen von 3 g feuchtem Quecksilberacetat (ung. $1^1/_4$ Mol.) in Methylalkohol gegeben. Es treten die verwickelten Reaktionen ein, die zur theoretischen Erklärung des Vorgangs ausführlich im allgemeinen Teil (vergl. S. 11—13) beschrieben sind, weshalb sich eine Wiederholung an dieser Stelle erübrigt. Es seien hier nur die Quecksilberanalysen angegeben, die von den verschieden alten Niederschlägen gemacht wurden.

Wie schon gezeigt, wird der Prozentgehalt der Reaktionsprodukte an Quecksilber mit der Bildungsdauer niedriger. Er bewegt sich in absteigender Richtung zwischen Oxyquecksilberanthranilsäuremethylesteranhydrid mit einem Gehalt von 57,31 % und Quecksilberacetatanthranilsäuremethylester mit einem solchen von 48,90 %.

Ein anderthalb Stunden alter Niederschlag, der sich nicht durch Umkristallisieren reinigen läßt, wird zur Entfernung der Ausgangssubstanzen dreimal mit Methylalkohol gewaschen und mit Aether getrocknet.

0,2703 g Subst.: 0,1763 g HgS.

0,2301 g Subst.: 0,1497 g HgS.

Die erste Analyse zeigt für den Körper 56,20 %, die zweite 56,06 % Hg.

Ein Niederschlag, der nach eintägigem Stehen in der Lösung abgesaugt und in gleicher Weise gereinigt wurde, zeigt durch die Analyse, daß der Quecksilbergehalt sich nur wenig vermindert hat.

0,2369 g Substanz gaben 0,1536 g HgS, entsprechend einem Gehalt von 55,87 % Hg.

Der Niederschlag, der sich nach 2 Tagen gebildet hat, wiegt bei Anwendung der oben angegebenen Mengen der

Ausgangssubstanzen nach dem Auswaschen mit Methylalkohol und Trocknen mit Aether 2,5 g. Obgleich er noch hauptsächlich aus weißen Kristallen besteht, zeigt die Analyse, daß die Umsetzung bedeutend weiter gegangen ist.

0,3059 g Substanz gaben 0,1841 g HgS, entsprechend 51,86 % Hg.

Der nach 3 Tagen entstandene Niederschlag, der sich größtenteils aus gelben Nädelchen, die zu Kristallkugeln verwachsen sind, zusammensetzt, läßt sich schon mit guter Ausbeute umkristallisieren. Der zweimal umkristallisierte Körper zeigt den Quecksilbergehalt für Quecksilberacetatanthranilsäuremethylester. Er wiegt bei oben angegebenem Mengenverhältnis der Ausgangssubstanzen 1,6 g (= ung. 60 % der Theorie).

Zur Analyse wird er im Dampfschrank getrocknet.

0,2134 g Subst.: 0,1215 g HgS.

Für $C_{10}H_{11}NO_4Hg$:

Ber.: Hg 48,90.

Gef.: Hg 49,06.

b) In wässriger Lösung.

Zu einer Lösung von 25 g Quecksilberacetat (ung. $1^1/_2$ Mol.) in 100 ccm Wasser werden 8 g anthranilsaures Methyl (1 Mol.) gegeben. Nach einigen Sekunden verwandelt sich das klare Oel des Esters in eine schwerflüssige, graue, undurchsichtige Masse, die sich unter der wässrigen Lösung absetzt. Nach einer Viertelstunde hat sich ein weißer Niederschlag gebildet. Da dieser den Ester durchsetzt und die Einwirkung mechanisch erschwert, wird zur Vervollständigung der Reaktion 6 Stunden lang geschüttelt.

Es ist alsdann ein gelblich weißer, kleinkristallinischer Niederschlag, der mit der Flüssigkeit einen schaumigen Brei bildet, entstanden. Nach längerem Stehen in der Mutterlauge wachsen sich die Kristalle zu Nädelchen und Stäbchen aus, die mit bloßem Auge leicht erkennbar sind.

Der entstandene Körper wird zweckmäßig sofort abgesaugt und zur Entfernung der abgespaltenen Essigsäure und des überschüssigen Quecksilberacetats 4 mal mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Dampfschrank wiegt er 21,5 g (= 99,2 % der Theorie). Durch einmaliges Umkristallisieren aus Aethylalkohol erhält man 17,7 g (= 81,5 % der Theorie).

Er ist sehr leicht löslich in heißem Eisessig, leicht löslich in heißem Wasser und siedendem Methyl- und Aethylalkohol, löslich in kaltem Eisessig, kaltem Methyl- und Aethylalkohol, schwer löslich in Benzol, Essigäther, Aceton und kaltem Wasser, praktisch unlöslich in Chloroform und Petroläther.

Aus heißem Wasser kristallisiert er in Nädelchen, die in Strahlenbüscheln angeordnet sind.

Aus heißem Alkohol kommt er in Nadeln heraus, die zu Kristallkugeln zusammengewachsen sind. Unter Alkohol dem Licht ausgesetzt, nimmt er bald eine intensiv gelbe Farbe an.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aethylalkohol wird er absolut rein.

Er schmilzt bei 178—180° unter Aufschäumen zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Zur Analyse wird er im Dampfschrank getrocknet.

0,2446 g Subst.: 0,1388 g HgS.

0,2737 g Subst.: 0,2930 g CO_2; 0,0669 g H_2O.

0,2494 g Subst.: 7,85 ccm N (20,5°, 752,6 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_{10}H_{12}NO_4Hg$:

Ber.: Hg 48,90; C 29,34; H 2,69; N 3,42.

Gef.: Hg 48,90; C 29,20; H 2,73; N 3,57.

2. Halogenquecksilberanthranilsäuremethylester.

Durch Versetzen mit einem Molekül Halogenalkali lassen sich aus Quecksilberacetatanthranilsäuremethylester die entsprechenden Halogenquecksilberverbindungen des Esters herstellen. Man arbeitet in der Weise, daß man zu der warmen, nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung des Esters das Halogenalkali, in Wasser gelöst, hinzufügt. Es bildet sich fast sofort ein kristallinischer Niederschlag, der durch Hinzufügen der gleichen Wassermenge bedeutend vermehrt wird. Die Umsetzung ist quantitativ.

a) Jodquecksilberanthranilsäuremethylester.

$JHg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3$.

Die farblose Lösung des Acetats nimmt, mit wässriger Jodkaliumlösung versetzt, Gelbfärbung an. Langsam fällt ein feiner kristallinischer Niederschlag, der sich in der Kälte nur wenig vermehrt. Auf Zusatz der gleichen Menge Wasser fällt Jodquecksilberanthranilsäuremethylester quantitativ aus.

Der Körper ist rein weiß. Durch ein Mikroskop mit 750facher Vergrößerung erkennt man sehr kleine Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Der Körper zersetzt sich nach längerem Stehen an der Luft, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure schon

nach einigen Stunden unter Gelbfärbung. Er kann jedoch im Dampfschrank zur Analyse konstant gemacht werden.

Zur Reinigung wird er zweimal aus wenig Alkohol umkristallisiert.

Er sintert bei 170° mit gelber Farbe zusammen und schmilzt bei 171—172° zu einer braunen Flüssigkeit.

0,2484 g Subst.: 0,1205 g HgS.

0,1572 g Subst.: 4,1 ccm N (18,6°, 759,7 mm) über 33 proz. KOH.

0,2279 g Subst.: 0,1130 g AgJ.

Für $C_8H_8NO_2HgJ$:

Ber.: Hg 41,93; N 2,94; J 26,62.

Gef.: Hg 41,80; N 3,01; J 26,80.

b) Bromquecksilberanthranilsäuremethylester.

$BrHg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3$.

Die alkoholische Lösung des Acetatkörpers gibt mit wässriger Bromkaliumlösung sofort ziemlich starke Kristallabscheidung, die durch Versetzen mit der gleichen Wassermenge quantitativ wird.

Der Bromquecksilberanthranilsäuremethylester bildet feine weiße Nädelchen, die mit schwacher Vergrößerung erkennbar sind. Sie sind einzeln, paarweise und sternförmig angeordnet. Nach mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge haben sie sich zu Kugelsternen zusammengesetzt, die mit unbewaffnetem Auge deutlich erkennbar sind. Unter dem Mikroskop erscheinen sie alsdann als haarfeine, sehr lange Nadeln, die grasbüschelähnlich zusammenliegen. Zur Analyse wurde der Bromkörper einmal aus Wasser, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist, umkristallisiert.

Er schmilzt bei 178° unter Braunfärbung.

0,1654 g Subst.: 0,0891 g HgS.
0,1731 g Subst.: 0,0754 g AgBr.
Für $C_8H_8NO_2HgBr$:
Ber.: Hg 46,51; Br 18,60.
Gef.: Hg 46,42; Br 18,54.

c) Chlorquecksilberanthranilsäuremethylester.

$ClHg.C_6H_3.NH_2.COOCH_3$.

Dieser Körper wird durch Umsetzen der Acetatverbindung mit Chlorkalium in wässrigem Alkohol in Form kleiner, schmaler, schwach grau gefärbter Nädelchen und Stäbchen, die leicht mit schwacher Vergrößerung erkannt werden, erhalten. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig Essigäther, in dem er auch in der Kälte ziemlich löslich ist, wird er fast weiß erhalten.

0,2609 g Subst.: 0,1568 g HgS.
Für $C_8H_8NO_2HgCl$:
Ber.: Hg 51,88.
Gef.: Hg 51,79.

3. Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid durch Verseifen aus Acetatquecksilberanthranilsäuremethylester.

2 g Acetatquecksilberanthranilsäuremethylester werden in 30 ccm Wasser gekocht. Durch Hinzufügen von 1 Mol. Natronlauge nimmt der Körper eine intensiv gelbe Farbe an, ohne sich zu lösen. Unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure hat sich Oxyquecksilberanthranilsäuremethylester gebildet. Auf weiteren Zusatz von fünf Viertel Molekülen Natronlauge tritt allmählich Lösung ein, die nach 15 Minuten langem Kochen beendigt ist. Da sich die Lösung

beim Erkalten trübt, wird sie von den geringen Mengen ungelöster Teile heiß filtriert.

Durch Versetzen mit fünf Viertel Molekülen sehr verdünnter heißer Schwefelsäure wird ein fast rein weißer Niederschlag erhalten, der sich durch einen sehr geringen Ueberschuß von Schwefelsäure zu kleinen Flocken zusammenballt und klar zu Boden setzt.

Der Niederschlag wiegt nach viermaligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit Alkohol und Aether 1,63 g (= 99,5 % der Theorie).

Der Körper zeigt alle Eigenschaften des Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrids. Er zersetzt sich unter Bräunung zwischen 212—214°. Zur Analyse wird er im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2205 g Subst.: 0,1526 g HgS.

0,2148 g Subst.: 0,1942 g CO_2; 0,0300 g H_2O.

0,2760 g Subst.: 10,1 ccm N (22°, 757 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_7H_5NO_2Hg$:

Ber.: Hg 59,50; C 25,08; H 1,49; N 4,18.

Gef.: Hg 59,63; C 24,66; H 1,56; N 4,15.

4. Quecksilberacetatmethylanthranilsäuremethylester.

$C_2H_3O_2Hg.C_6H_3.NHCH_3.COOCH_3$.

a) In 50 proz. Essigsäure.

Vorversuche ergaben, daß aus zusammengegebenen Lösungen von Methylanthranilsäuremethylester und Quecksilberacetat in 50 proz. Essigsäure langsam in der Kälte, sehr rasch beim Kochen, bei 50—60° mit einer Schnelligkeit, die den Kristallisationsprozeß gut beobachten läßt, weiße Nadeln

herauskommen. Infolge der Eigenschaft des Quecksilberacetats, in der Hitze in 50 proz. Essigsäure unter Abscheidung eines weißen Niederschlags sich zu spalten, wurde in folgendem Versuch von der Verwendung eines Ueberschusses von Quecksilberacetat Abstand genommen.

1 g Methylanthranilsäuremethylester (1 Mol.), in 40 ccm 50 proz. Essigsäure bei 70° gelöst, werden mit 2,4 g feuchtem Quecksilberacetat (ung. 1 Mol.) in 10 ccm 50 proz. Essigsäure gelöst, zusammengebracht. Die Gesamtlösung hat eine ungefähre Temperatur von 50—60°. Nach 1—2 Minuten bilden sich in der Flüssigkeit kugelförmige, aus Nädelchen zusammengesetzte Aggregate. Durch rasch zunehmende Kristallisation gesteht die Lösung in 5—10 Minuten zu einem kristallinischen Brei.

Der Niederschlag wird nach 15 Minuten abgesaugt und zweimal mit 50 proz. Essigsäure gewaschen.

Nach dem Ausziehen mit Alkohol und Aether betrug die Ausbeute 1,95 g (= 60 %).

Der Körper wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol analysenrein. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, leicht löslich in heißem Alkohol, Essigäther, Benzol und in kaltem Eisessig, etwas schwerer in siedendem Aceton, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Essigäther und Aceton. Von kochendem Wasser wird er nur wenig gelöst.

Er schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 191°.

Zur Analyse wird er im Dampfschrank getrocknet.

0,2341 g Subst.: 0,1288 g HgS.

0,2573 g Subst.: 0,2930 g CO_2; 0,0744 g H_2O.

0,1839 g Subst.: 5,6 ccm N (18°, 760,8 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_{11}H_{13}NO_4Hg$:

Ber.: Hg 47,28; C 31,21; H 3,07; N 3,31.

Gef.: Hg 47,41; C 31,06; H 3,23; N 3,53.

b) In Methylalkohol.

Da die Ausbeute des eben beschriebenen Körpers in Essigsäure nicht befriedigte, wurde der Versuch mit Methylalkohol als Lösungsmittel wiederholt. Auch war es interessant zu erfahren, ob der Eintritt des Methylrestes in die Amidogruppe das Verhalten des Anthranilsäuremethylesters gegen Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung modifizieren würde. Wie zu erwarten war, wurde die Reaktion dadurch stark beschleunigt.

Eine Lösung von 1 g Methylanthranilsäuremethylester (1 Mol.) in 10 ccm Methylalkohol wird zu einer Lösung von 2,1 g feuchtem Quecksilberacetat (ung. 1 Mol.) in 20 ccm Methylalkohol gegeben. Fast augenblicklich verschwindet die Fluoreszenz der Lösung des Esters. Die Gesamtlösung nimmt eine gelblich-grüne Farbe an und bald darauf zeigt sich eine geringe Trübung. Nach einer halben bis einer Stunde haben sich weiße Kristalle gebildet, die sich durch 24stündiges Stehen der Lösung noch vermehren.

c) In Wasser.

Eine bedeutend bessere Ausbeute als in den beiden erwähnten Lösungsmitteln erlangt man durch Anwendung von Wasser.

7 g Methylanthranilsäuremethylester (1 Mol.) werden zu einer Lösung von 20 g Quecksilberacetat (ung. $1^1/_2$ Mol.) in 80 ccm Wasser gegeben. Nach einigen Sekunden trübt sich der Ester. Nach ungefähr 10 Minuten entsteht ein geringer weißer Niederschlag, der vollkommen vom Ester absorbiert wird. Um Gelegenheit zu vollständiger Reaktion zu geben, wird 12 Stunden geschüttelt. Alsdann ist ein weißer Körper entstanden, der mit der Flüssigkeit eine schleimige Suspension bildet. Nach dem Absaugen der Mutterlauge wird der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Er wiegt getrocknet 17,6 g (= 98,3 % der Theorie).

Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 15,3 g (= 85,5 %). Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert er in feinen Nädelchen, die grasbüschelartig angeordnet sind. Er schmilzt bei 191°.

Die Analyse zeigt, daß sich auch in wässriger Lösung Quecksilberacetatmethylanthranilsäuremethylester gebildet hat.

0,2170 g Subst.: 0,1196 g HgS.

Für $C_{11}H_{14}NO_4Hg$:

Ber.: Hg 47,28.

Gef.: Hg 47,49.

5. Halogenquecksilbermethylanthranilsäuremethylester.

Durch Einwirkung eines Moleküls Halogenalkali auf die Quecksilberacetatverbindung des Esters werden die entsprechenden Halogenquecksilberkörper hergestellt. Zu diesem Zweck wird 1 Mol. Acetat in nicht zu wenig Alkohol gelöst und 1 Mol. Halogenalkali, in Wasser gelöst, hinzu-

gefügt. Der sofort beginnende Niederschlag wird durch Hinzufügen der gleichen Menge Wassers quantitativ.

Der Chlorkörper wird durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, aus dem er in einem Gewirr von weißen Nädelchen herauskommt, analysenrein. Er schmilzt bei 210—212° unter Violettfärbung.

0,2154 g Subst.: 0,1251 g HgS.

0,2360 g Subst.: 0,0833 g AgCl.

Für $C_9H_{10}NO_2HgCl$:

Ber.: Hg 50,06; Cl 8,87.

Gef.: Hg 50,05; Cl 8,73.

Der Bromkörper wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus sehr wenig Essigäther, in dem er auch in der Kälte ziemlich löslich ist, in weißen, verfilzten Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 215° unter Violettfärbung.

0,2391 g Subst.: 0,1250 g HgS.

0,2703 g Subst.: 0,0889 g AgBr.

Für $C_9H_{10}NO_2HgBr$:

Ber.: Hg 45,05; Br 18,01.

Gef.: Hg 45,05; Br 18,25.

Der Jodkörper wird ebenfalls durch zweimaliges Umkristallisieren aus sehr wenig Essigäther gereinigt. Er bildet weiße, filzig verwachsene Nädelchen. Er färbt sich gegen 185° schwach braun und schmilzt bei 190—191° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit unter Aufschäumen.

0,2117 g Subst.: 0,1002 g HgS.

0,2034 g Subst.: 0,0978 g AgJ.

Für $C_9H_{10}NO_2HgJ$:

Ber.: Hg 40,73; J 25,86.

Gef.: Hg 40,78; J 25,99.

6. Oxyquecksilbermethylanthranilsäureanhydrid durch Verseifen von Quecksilberacetatmethylanthranilsäuremethylester.

2 g Quecksilberacetatmethylanthranilsäuremethylester werden mit $^5/_4$ Mol. Normalnatronlauge, die auf 30 ccm aufgefüllt sind, gekocht. Der Körper färbt sich grünlich-gelb, ohne sich zu lösen. Auf Zusatz eines weiteren Moleküls Natronlauge wird durch 5 Minuten langes Kochen fast völlige Lösung erzielt. Von dem geringen Rückstand wird heiß abfiltriert.

Das Filtrat wird heiß mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich sofort ein weißer, flockiger Niederschlag bildet. Da er sich im geringsten Ueberschuß Schwefelsäure wieder auflöst, wird nur so viel Säure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit ganz schwach sauer reagiert, was durch $^5/_4$ Moleküle Schwefelsäure erreicht wird.

Nach viermaligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen mit Alkohol und Aether wiegt er 1,6 g (= 99,2 % der Theorie).

Der Körper, der ein schwach grünlich-weißes Aussehen hat, zeigt alle Eigenschaften des Oxyquecksilbermethylanthranilsäureanhydrids. Er zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 203°. Zur Analyse wird er im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2257 g Subst.: 0,1497 g HgS.

0,2441 g Subst.: 0,2452 g CO_2; 0,0487 g H_2O.

0,3029 g Subst.: 10,7 ccm N (16,5°, 755 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_8H_7NO_2Hg$:
Ber.: Hg 57,31; C 27,51; H 2,01; N 4,01.
Gef.: Hg 57,15; C 27,40; H 2,23; N 4,09.

D. Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid, hergestellt durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf in überschüssiger Soda gelöste Anthranilsäure.

Wenn im theoretischen Teil erwähnt wurde, daß Quecksilberchlorid in Lösung infolge seiner schwachen hydrolytischen Spaltung nur wenig auf gelöste organische Verbindungen einwirkt, so war es unter dem Vorbehalt zu verstehen, daß die Lösungen der beiden Körper ohne ein drittes Reagens zusammenträfen. Gerade die geringere Reaktionsfähigkeit dieses Salzes erleichtert in dem anschließend beschriebenen Fall die Umsetzung mit organischen Körpern. Diese bewirkt zusammen mit der schwachen Basizität einer Sodalösung eine derart langsame Bildung von Quecksilberoxyd, daß nicht sofort dessen Ausscheidung in Form des bekannten gelben Niederschlages entsteht. Das entstehende, noch nicht ausgeschiedene Quecksilberoxyd, dessen Reaktionsfähigkeit bis dahin nur wenig Beachtung gefunden hat, erweist sich als ein so starkes Reagens, daß es mit gelöstem Natriumanthranilat bei Gegenwart überschüssiger Soda unter Bildung des Natriumsalzes der Oxyquecksilberanthranilsäure reagiert.

Zur Ausführung des Versuches werden 2 g Anthranilsäure in 150 ccm starker Sodalösung gelöst und portionsweise 4 g Quecksilberchlorid (1 Mol.) eingetragen. Es ent-

steht vorübergehend eine gelbliche Trübung, die die Bildung von Quecksilberoxyd anzeigt. Ein etwa entstehender weißer Niederschlag (oxyquecksilberanthranilsaures Natrium) wird durch Kochen, eventuell unter Zusatz neuer Sodalösung, zum Verschwinden gebracht.

Die heiße Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure den bekannten weißen amorphen Niederschlag von Oxyquecksilberanthranilsäureanhydrid. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag sorgfältig mit Alkohol und Aether ausgezogen, wodurch er sowohl getrocknet als auch von der nicht merkurierten Verbindung befreit wird. Er wiegt alsdann 3,6 g (= 73,6 % der Theorie). Er zersetzt sich unter Bräunung bei 212—214°. Zur Analyse wird er im Dampfschrank konstant gemacht.

0,2350 g Subst.: 0,1627 g HgS.

0,2493 g Subst.: 9,1 ccm N (20,5°, 752,7 mm) über 33 proz. KOH.

Für $C_7H_5NO_2Hg$:

Ber.: Hg 59,50; N 4,18.

Gef.: Hg 59,66; N 4,14.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Juni 1909 begonnen und im August 1910 vollendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Sr. Exzellenz Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. E. Fischer für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse bestens zu danken. Vor allem aber fühle ich mich Herrn Dr. W. Schöller verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit zuteil werden ließ.

Literatur.

1. Otto Dreher, Ann. 154. 93.
2. Pesci, Gaz. chim. 28. II. 436; Zeitschr. f. anorg. Chemie.
3. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. 32. I. 758.
4. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. 35. II. 2032.
5. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. 35. III. 2870/2.

Lebenslauf.

Ich, Erich Franz Karl Friedrich Förster, Sohn des Kaufmanns Heinrich Förster und seiner Ehefrau Clara, geb. Kreht, wurde am 31. Mai 1886 zu Dömitz in Mecklenburg geboren. Von Ostern 1892 bis 1897 besuchte ich die städtische Bürgerschule meiner Heimatstadt. Ostern 1897 trat ich in die Quarta des Gymnasiums zu Schwerin i. M., das ich im März 1904 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Mai 1904 wurde ich bei der philosophischen Fakultät der Universität München immatrikuliert. Im Mai 1905 bezog ich die Universität Jena. Seit Oktober 1905 war ich bei der philosophischen Fakultät der Universität Berlin immatrikuliert.

Im Sommersemester 1908 war ich Famulus, im Wintersemester 1908/9 Hilfsassistent in der anorganischen Abteilung des I. chemischen Instituts der Universität Berlin.

Das Verbandsexamen bestand ich am 11. Juni 1909, die Promotionsprüfung am 19. Januar 1911.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren: In München: von Baeyer, Brentano, Giesenhagen, Goebel, Hertwig, Röntgen, von Weber. In Jena: Knorr. In Berlin: Biedermann, Breysig, E. Fischer, F. Fischer, Grunmach, Hirschberg, Liebermann, Marckwald, Nernst, Neuberg, Riehl, v. Schmoller, Stock, van 't Hoff, Wichelhaus, v. Wilamowitz-Moellendorff.

Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.